

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. September 2005 (15.09.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/085128 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C01B 17/46**,
B01J 20/18, B01D 53/04

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/001282

(22) Internationales Anmeldedatum:
9. Februar 2005 (09.02.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
04005084.1 4. März 2004 (04.03.2004) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **SOLVAY FLUOR GMBH** [DE/DE]; Hans-Böckler-
Allee 20, 30173 Hannover (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SOMMER, Christoph**
[DE/DE]; Leipziger Str. 11, 74172 Neckarsulm (DE).

(74) Anwalt: **FISCHER, Reiner**; c/o Solvay Fluor GmbH,
Hans-Böckler-Allee 20, 30173 Hannover (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA,
ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: PURIFICATION OF SULFURY FLUORIDE

(54) Bezeichnung: REINIGUNG VON SULFURYLFUORID

(57) Abstract: Sulfuryl fluoride can contain carbon dioxide. It was now found that carbon dioxide can be separated from sulfuryl
fluoride using a molecular sieve.

(57) Zusammenfassung: Sulfurylfluorid kann Kohlendioxid enthalten. Es wurde jetzt gefunden, dass das Kohlendioxid mittels
Molekularsieb vom Sulfurylfluorid abgetrennt werden kann.



WO 2005/085128 A1

Reinigung von Sulfurylfluorid

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Reinigung von Sulfurylfluorid mittels Molekularsieb zwecks Entfernung von Kohlendioxid.

Sulfurylfluorid kann herstellungs- oder anwendungsbedingt u. a. Schwefeldioxid, Fluorwasserstoff, Chlorwasserstoff, organische Verbindungen und/oder Kohlendioxid enthalten.

Schwefeldioxid und, sofern enthalten, Sulfurylchloridfluorid können beispielsweise mittels Aluminiumoxid abgetrennt werden, siehe WO 03/066520. Mittels Alkalimetallfluorid, z. B. KF, kann insbesondere Fluorwasserstoff abgetrennt werden. Dies wird in der DE-A 101 11 302 offenbart, in der sich auch der Hinweis findet, zusätzlich könnten Adsorptionsmittel enthalten sein, bevorzugt Aktivkohle, Zeolith und/oder Kieselgel, mit deren Hilfe Wasser, Halogene und organische Verbindungen abgetrennt werden könnten.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren anzugeben, mit dessen Hilfe Kohlendioxid abgetrennt werden kann, das in Sulfurylfluorid enthalten ist. Diese Aufgabe wird durch das Verfahren der vorliegenden Erfindung gelöst.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Abtrennung von Kohlendioxid aus Sulfurylfluorid sieht vor, dass man das kohlendioxidhaltige Sulfurylfluorid mit Molekularsieb einer Porengröße von 4 Å (0,4 nm) kontaktiert. Auf diese Weise kann der Gehalt an Kohlendioxid auf Werte reduziert werden, bis hin zu Werten, die unterhalb der Nachweisgrenze der GC-Methode liegen.

Das Verfahren kann batchweise oder kontinuierlich durchgeführt werden. Eine Wechseladsorption ist möglich. Dabei werden mehrere Adsorbenstürme eingesetzt, die im Wechsel in der Adsorption/Regenerierung betrieben werden.

Die Abtrennung von CO₂ kann bei Umgebungstemperatur durchgeführt werden. Es ist aber auch möglich, die Abtrennung bei höherer oder niedriger Temperatur durchzuführen, z. B. im Bereich von 0 °C und 40 °C oder mehr.

Der Druck, bei dem die Abtrennung des Kohlendioxids durchgeführt wird, ist ebenfalls nicht kritisch. Man kann das Verfahren z. B. von 1 bar (abs.) bis 11 bar (abs.), z. B. auch bei Umgebungsdruck durchführen. Vorteilhaft arbeitet man im Bereich von 1 bar (abs.) bis 2 bar (abs.).

Als Molekularsieb wird vorteilhaft Molekularsieb 4 Å Typ A, vorzugsweise in der Na-Form eingesetzt. Es liegt zweckmäßig partikelförmig vor, z. B. in Kugelform mit einem Durchmesser im Bereich bis 10 mm. Gut geeignet sind Partikel einer Größe im Bereich von 2,5 bis 5 mm. Molekularsieb mit großer innerer Oberfläche, z. B. 500 m²/g und mehr, weist aufgrund des großen Hohlraumvolumens und der großen inneren Oberfläche eine hohe Adsorptionskapazität auf.

Sofern das Sulfurylfluorid SO₂ und/oder Wasser enthält, wird bzw. werden diese Verunreinigungen ebenfalls sorbiert.

Gewünschtenfalls kann das erfindungsgemäße Verfahren zur Abtrennung von Kohlendioxid aus Sulfurylfluorid mit anderen Reinigungsoperationen kombiniert werden. Beispielsweise kann man eine Nasswäsche vorschalten. Mittels der Nasswäsche lässt sich der Gehalt an SO₂, HF und HCl verringern. Die Effektivität wird verbessert, wenn man alkalische Lösungen verwendet; allerdings gehen damit Verluste an Sulfurylfluorid durch Hydrolyse einher.

In Kombination mit der Nasswäsche weist das erfindungsgemäße Verfahren den Vorteil auf, dass neben Kohlendioxid auch etwaig in das Sulfurylfluorid eingebrachtes Wasser abgetrennt wird.

Es ist auch eine Kombination mit anderen Reinigungsoperationen möglich, beispielsweise mit dem in der WO 03/066520 offenbarten Verfahren zur Abtrennung von SO₂ und Sulfurylchlorfluorid mittels Aluminiumoxid.

Das mit CO₂ und gegebenenfalls anderen Verunreinigungen und SO₂F₂ beladene Molekularsieb kann regeneriert werden. Dazu wird es mit Vakuum und/oder höherer Temperatur, beispielsweise 150 °C oder höher, beaufschlagt. Eine Inertgasspülung während der Desorption, z. B. mit Stickstoff, ist zweckmäßig.

Das Verfahren weist den Vorteil auf, dass Kohlendioxid aus Sulfurylfluorid entfernt werden kann, ohne gleichzeitig Sulfurylfluorid zu adsorbieren oder zu zersetzen.

Das folgende Beispiel soll die Erfindung weiter erläutern, ohne sie in ihrem Umfang einzuschränken.

Beispiel:

Herstellung von CO₂-armem Sulfurylfluorid

Eingesetztes Molekularsieb:

45 kg Molekularsieb 4 Å (= 0,4 nm) Typ A in der Na-Form. Verwendet wurde TE 146 der Firma UOP in Form binderfreier Perlen mit einem Durchmesser von 2,5 bis 5 mm; Adsorptionsoberfläche etwa 800 m²/g.

Zu reinigendes Sulfurylfluorid:

580 kg Sulfurylfluorid mit einem Flüssigphasengehalt von 1,4 Gew.-% CO₂.

Durchführung:

Das Sulfurylfluorid wurde über eine Zeitdauer von 60 h gasförmig über das Molekularsieb im Kreislauf gefahren. Im Gasstrom nach der Adsorption konnten keine CO₂-Anteile mehr nachgewiesen werden. Der CO₂-Gehalt der Flüssigphase hatte sich nach dieser Zeit auf 0,16 Gew.-% verringert. Damit waren etwa 7 kg CO₂ vom Molekularsieb adsorbiert worden.

Desorption:

Das Molekularsieb wurde unter N₂-Spülung und 48 h bei 200 °C regeneriert. Es konnte danach wiederum für die Adsorption von CO₂ aus Sulfurylfluorid verwendet werden.

Somit erweist sich das Verfahren, besonders in Form einer Wechseladsorption, als technisch einfache und kostengünstige Lösung.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Abtrennung von Kohlendioxid aus Sulfurylfluorid, umfassend den Schritt des Kontaktierens des kohlendioxidhaltigen Sulfurylfluorids mit Molekularsieb 4 Å (= 0,4 nm).
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das Verfahren batchweise oder kontinuierlich durchführt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das beladene Molekularsieb regeneriert wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man es kontinuierlich im Wechselbetrieb durchführt, so dass ein oder mehrere Adsorber regeneriert werden und ein oder mehrere Adsorber mit dem Sulfurylfluorid kontaktiert werden.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Stufe des Kontaktierens bei einer Temperatur im Bereich von 0 bis 40 °C durchführt.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Stufe des Kontaktierens bei einem Druck von 1 bar (abs.) bis 11 bar (abs.) durchführt.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Sulfurylfluorid auch mit Schwefeldioxid verunreinigt ist und dass mindestens ein Teil des Schwefeldioxids zusammen mit dem CO₂ adsorbiert wird.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man zusätzlich weitere Reinigungsoperationen zur Abtrennung von Verunreinigungen aus dem Sulfurylfluorid durchführt.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass als weitere Reinigungsoperation eine Naß- oder Trockenreinigung vorgenommen wird, die vor dem Kontaktieren des Sulfurylfluorids mit Molekularsieb 4 Å vorgenommen wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2005/001282

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C01B17/46 B01J20/18 B01D53/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C01B B01J B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, COMPENDEX, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A | DE 101 11 302 A (SOLVAY FLUOR & DERIVATE) 12 September 2002 (2002-09-12) cited in the application claims 1,5,6,8 paragraphs '0003! - '0010! ----- | 1-9 |
| A | DE 102 04 935 A (SOLVAY FLUOR & DERIVATE) 21 August 2003 (2003-08-21) claims 1,3,7,8 paragraphs '0004! - '0010! ----- | 1-9 |
| A | US 4 950 464 A (FUJIOKA GEORGE S ET AL) 21 August 1990 (1990-08-21) claim 1 column 1, lines 35-68 ----- -/-- | 1-9 |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 May 2005

Date of mailing of the international search report

30/05/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rhodes, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/001282

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| A | EP 0 978 478 A (SOLVAY FLUOR & DERIVATE) 9 February 2000 (2000-02-09) claims 1,5,6 paragraphs '0003! - '0009! ----- | 1-9 |
| A | WO 01/58569 A (SOLVAY FLUOR & DERIVATE ; SCHWARZE THOMAS (DE); BELT HEINZ JOACHIM (DE) 16 August 2001 (2001-08-16) claims 1-10 page 2, paragraph 2 - page 4, paragraph 2 examples ----- | 1-9 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/001282

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| DE 10111302 | A | 12-09-2002 | DE 10111302 A1 | 12-09-2002 |
| | | | WO 02072472 A1 | 19-09-2002 |
| | | | EP 1370487 A1 | 17-12-2003 |
| | | | US 2004131536 A1 | 08-07-2004 |
| DE 10204935 | A | 21-08-2003 | DE 10204935 A1 | 21-08-2003 |
| | | | AU 2003208355 A1 | 02-09-2003 |
| | | | WO 03066520 A1 | 14-08-2003 |
| | | | EP 1474358 A1 | 10-11-2004 |
| | | | US 2005022664 A1 | 03-02-2005 |
| US 4950464 | A | 21-08-1990 | JP 2935524 B2 | 16-08-1999 |
| | | | JP 3005307 A | 11-01-1991 |
| EP 0978478 | A | 09-02-2000 | DE 19834882 A1 | 03-02-2000 |
| | | | AT 215049 T | 15-04-2002 |
| | | | CN 1243803 A ,C | 09-02-2000 |
| | | | DE 59901044 D1 | 02-05-2002 |
| | | | DK 978478 T3 | 01-07-2002 |
| | | | EP 0978478 A1 | 09-02-2000 |
| | | | ES 2173689 T3 | 16-10-2002 |
| | | | HK 1024224 A1 | 31-10-2003 |
| | | | JP 2000063107 A | 29-02-2000 |
| | | | PT 978478 T | 31-07-2002 |
| | | | US 6143269 A | 07-11-2000 |
| WO 0158569 | A | 16-08-2001 | DE 10005456 A1 | 09-08-2001 |
| | | | AT 253970 T | 15-11-2003 |
| | | | AU 773355 B2 | 20-05-2004 |
| | | | AU 4057901 A | 20-08-2001 |
| | | | BR 0106073 A | 02-04-2002 |
| | | | CA 2401097 A1 | 16-08-2001 |
| | | | CZ 20013945 A3 | 17-04-2002 |
| | | | DE 50100962 D1 | 18-12-2003 |
| | | | WO 0158569 A1 | 16-08-2001 |
| | | | EP 1261412 A1 | 04-12-2002 |
| | | | HU 0302754 A2 | 28-11-2003 |
| | | | JP 2003522090 T | 22-07-2003 |
| | | | NO 20023679 A | 02-08-2002 |
| | | | SK 16122001 A3 | 05-03-2002 |
| | | | US 2003047069 A1 | 13-03-2003 |
| | | | ZA 200201870 A | 08-04-2003 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/001282

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C01B17/46 B01J20/18 B01D53/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C01B B01J B01D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, COMPENDEX, INSPEC

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| A | DE 101 11 302 A (SOLVAY FLUOR & DERIVATE) 12. September 2002 (2002-09-12) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,5,6,8 Absätze '0003! - '0010! ----- | 1-9 |
| A | DE 102 04 935 A (SOLVAY FLUOR & DERIVATE) 21. August 2003 (2003-08-21) Ansprüche 1,3,7,8 Absätze '0004! - '0010! ----- | 1-9 |
| A | US 4 950 464 A (FUJIOKA GEORGE S. ET AL) 21. August 1990 (1990-08-21) Anspruch 1 Spalte 1, Zeilen 35-68 ----- -/-- | 1-9 |



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. Mai 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

30/05/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rhodes, K

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie° | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| A | EP 0 978 478 A (SOLVAY FLUOR & DERIVATE) 9. Februar 2000 (2000-02-09) Ansprüche 1,5,6 Absätze '0003! - '0009! ----- | 1-9 |
| A | WO 01/58569 A (SOLVAY FLUOR & DERIVATE ; SCHWARZE THOMAS (DE); BELT HEINZ JOACHIM (DE) 16. August 2001 (2001-08-16) Ansprüche 1-10 Seite 2, Absatz 2 - Seite 4, Absatz 2 Beispiele ----- | 1-9 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/001282

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| DE 10111302 A | 12-09-2002 | DE 10111302 A1 | 12-09-2002 |
| | | WO 02072472 A1 | 19-09-2002 |
| | | EP 1370487 A1 | 17-12-2003 |
| | | US 2004131536 A1 | 08-07-2004 |
| DE 10204935 A | 21-08-2003 | DE 10204935 A1 | 21-08-2003 |
| | | AU 2003208355 A1 | 02-09-2003 |
| | | WO 03066520 A1 | 14-08-2003 |
| | | EP 1474358 A1 | 10-11-2004 |
| | | US 2005022664 A1 | 03-02-2005 |
| US 4950464 A | 21-08-1990 | JP 2935524 B2 | 16-08-1999 |
| | | JP 3005307 A | 11-01-1991 |
| EP 0978478 A | 09-02-2000 | DE 19834882 A1 | 03-02-2000 |
| | | AT 215049 T | 15-04-2002 |
| | | CN 1243803 A ,C | 09-02-2000 |
| | | DE 59901044 D1 | 02-05-2002 |
| | | DK 978478 T3 | 01-07-2002 |
| | | EP 0978478 A1 | 09-02-2000 |
| | | ES 2173689 T3 | 16-10-2002 |
| | | HK 1024224 A1 | 31-10-2003 |
| | | JP 2000063107 A | 29-02-2000 |
| | | PT 978478 T | 31-07-2002 |
| | | US 6143269 A | 07-11-2000 |
| WO 0158569 A | 16-08-2001 | DE 10005456 A1 | 09-08-2001 |
| | | AT 253970 T | 15-11-2003 |
| | | AU 773355 B2 | 20-05-2004 |
| | | AU 4057901 A | 20-08-2001 |
| | | BR 0106073 A | 02-04-2002 |
| | | CA 2401097 A1 | 16-08-2001 |
| | | CZ 20013945 A3 | 17-04-2002 |
| | | DE 50100962 D1 | 18-12-2003 |
| | | WO 0158569 A1 | 16-08-2001 |
| | | EP 1261412 A1 | 04-12-2002 |
| | | HU 0302754 A2 | 28-11-2003 |
| | | JP 2003522090 T | 22-07-2003 |
| | | NO 20023679 A | 02-08-2002 |
| | | SK 16122001 A3 | 05-03-2002 |
| | | US 2003047069 A1 | 13-03-2003 |
| | | ZA 200201870 A | 08-04-2003 |